

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-063719

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 05-210462

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1993

(72)Inventor : IPPONMATSU MASAMICHI

SASAKI HIROICHI

OTOSHI MASAJI

SUZUKI MINORU

SOGI TADAYUKI

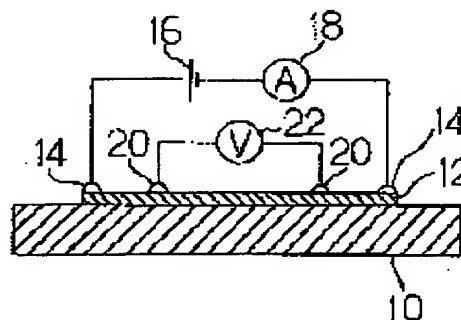
KAJIMURA ATSUKO

## (54) OXYGEN SENSOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an oxygen sensor which excels in anti-temperature characteristic and responsiveness with a simple structure by forming an oxygen concentration detecting section from a compound in which a specified perovskite type oxide is doped with alkaline earth metal.

**CONSTITUTION:** An oxygen concentration detecting section (thin film) is formed on a substrate 10 by a laser abrasion method or the like. The detecting section 12 is formed from a compound in which a perovskite type oxide of an ABO<sub>3</sub> type comprising ittrium or lanthanoid at an A site and chromium or manganese at a B site is doped with alkali earth metal. To measure electric conductivity of the thin film 12 by a DC 4 terminal method, an ammeter 18 is connected in series to a power source 16 through a terminal 14. A voltmeter 22 is connected through a terminal 20. As the electric conductivity of the thin film 12 varies with the concentration of oxygen in the atmosphere, the electric conductivity of the thin film 12 is measured in various atmospheres with the concentration of oxygen known is measured beforehand. This clarifies a corresponding relationship between the concentration of oxygen and the electric conductivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

C 9218-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-210462

(22) 出願日 平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 一本松 正道

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(72) 発明者 佐々木 博一

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(72) 発明者 大歳 正司

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 葛田 璋子 (外2名)

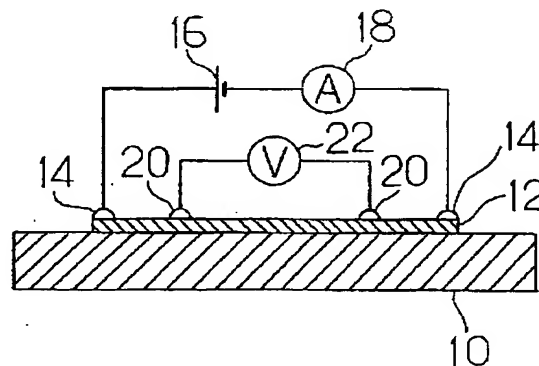
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素センサ

(57) 【要約】

【構成】 酸素濃度検知部12が、Aサイトがイットリウムもしくはランタノイドよりなり、BサイトがクロムもしくはマンガンよりなるABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型酸化物にアルカリ土類金属をドーピングした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体で構成されている。

【効果】 本発明の酸素センサは、構造が簡単で、対温度特性や応答性にも優れている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素濃度検知部が、Aサイトがイットリウムもしくはランタノイドよりなり、BサイトがクロムもしくはマンガンよりなるABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型酸化物にアルカリ土類金属をドーブした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体からなる酸素センサ。

【請求項2】 酸素濃度検知部が、酸化雰囲気で金属的電気伝導性を有することを特徴とする請求項1記載の酸素センサ。

【請求項3】 酸素濃度検知部が、LaCrO<sub>3</sub>もしくはLaMnO<sub>3</sub>にストロンチウムもしくはカルシウムをAサイトの20～70%ドーブした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体からなることを特徴とする請求項1または2に記載の酸素センサ。

【請求項4】 酸素濃度検知部が、厚さ0.01～5μmの薄膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の酸素センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばエンジンにおける燃焼の空気比制御を行なうための酸素センサに関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】燃焼における空気比（実際の空気量／燃料を完全に酸化するのに必要な理論空気量）を制御することは、適切な燃焼を行なう上で非常に重要である。特に、エンジンにおいては、NO<sub>x</sub>を低減させるために後流（排気ガス側）に設置した三元触媒を適切に働かせるためには、燃焼における空気比を1.0付近のせまい範囲（0.9～1.1、好ましくは0.95～1.05）に制御する必要がある。

【0003】従来、このような空気比の制御を行なうための酸素センサとしては、安定化ジルコニアを固体電解質として用いた起電力型の酸素センサが多く用いられていた。この起電力型の酸素センサは、信頼性が高いという長所を持つ一方、参照極として空気電極を用いるため、固体電解質をはさんで対極側に空気を導く必要があり、構造が複雑で製造コストが高いという欠点があった。

【0004】これに対して、TiO<sub>2</sub>をベースとする半導体の電気伝導度が雰囲気酸素濃度によって変化する性質を利用した半導体式の酸素センサが研究されているが、対温度特性や応答性に問題があり実用化されていない。

【0005】すなわち、従来の半導体式の酸素センサは、次のような欠点を有している。

## 【0006】①対温度特性が悪い。

ホール伝導型ではセンサの温度が低くなると、酸化雰囲気でも電気抵抗が高くなり、還元雰囲気と区別できなく

なる。また、電子伝導型ではその逆で、センサの温度が低くなると、還元雰囲気でも電気抵抗が高くなり、酸化雰囲気と区別できなくなる。このように、電気伝導度が温度によって著しく変化するため、一定の電気伝導度で基準を設けることが困難であった。

【0007】②応答性が悪い。

焼結体で構成されており、厚さも大きいため、酸素の拡散に時間がかかり、酸素濃度の変化を迅速に検知できない。

【0008】本発明の課題は、上記した従来の酸素センサの欠点を解消し、構造が簡単で、対温度特性や応答性にも優れた酸素センサを提供する処にある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の酸素センサは、その酸素濃度検知部が、Aサイトがイットリウムもしくはランタノイドよりなり、BサイトがクロムもしくはマンガンよりなるABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型酸化物にアルカリ土類金属をドーブした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体からなる（請求項1）。

【0010】酸素濃度検知部は、酸化雰囲気で金属的電気伝導性を有するのが好ましい（請求項2）。

【0011】また、酸素濃度検知部が、LaCrO<sub>3</sub>もしくはLaMnO<sub>3</sub>にストロンチウムもしくはカルシウムをAサイトの20～70%ドーブした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体からなるのが好ましい（請求項3）。

【0012】さらにまた、酸素濃度検知部が、厚さ0.01～5μmの薄膜であることが好ましい（請求項4）。

## 【0013】

【作用】請求項1のように、酸素濃度検知部が、LaMnO<sub>3</sub>やLaCrO<sub>3</sub>などのペロブスカイト型酸化物にアルカリ土類金属をドーブした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体からなるため、TiO<sub>2</sub>などに比べて非常に優れた酸素解離の触媒能を有しており、酸素濃度の変化に対する応答性に優れている。すなわち、この酸素濃度検知部は、雰囲気酸素濃度に応じて電気伝導度を変化させるため、この電気伝導度を測定する手段を設けることにより、酸素濃度を迅速に検出することができる。

【0014】また、この酸素濃度検知部においては、電気伝導度が温度の影響をほとんど受けず、対温度特性に優れている。

【0015】アルカリ土類金属を比較的多くドーブして、請求項2のように、酸素濃度検知部が酸化雰囲気でも金属的電気伝導性を有すると、基準となる酸化雰囲気での電気抵抗が温度にほとんど依存せず、対温度特性が一層改善されるため、空気比を制御する上で基準値となる電気伝導度の値の設定が一層容易となる。

【0016】そのためには、請求項3のように、LaC

$\text{rO}_3$ 、もしくは $\text{LaMnO}_3$ に、ストロンチウムもしくはカルシウムを、それらがAサイトの20～70%となるように、ドーピングした化合物またはそれら化合物相互間の固溶体が好ましい。ストロンチウムもしくはカルシウムのドーピング量は、30～50%であるのがより好ましい。

【0017】また、請求項4のように、酸素濃度検知部が厚さ0.01～5 $\mu\text{m}$ の薄膜であると、酸素濃度の変化に対する応答性が一層向上して好ましい。このような薄膜を得る方法としては、レーザーアブレーション法、スクリーンプリンティング法、スプレーパイロリシス法、カレントローリング法などがある。

【0018】

【実施例】本発明の一実施例を図に基づいて説明する。

【0019】図1において、10は基板であり、その上に酸素濃度検知部である厚さ3 $\mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 薄膜12がレーザーアブレーション法により形成されている。この薄膜12の電気伝導度を直流四端子法により測定するために、薄膜12の上面の両端に端子14を介して電源（定電流源）16と電流計18が直列に接続されている。また、薄膜12の上面の中ほどには端子20を介して電圧計22が接続されている。

【0020】この薄膜12の電気伝導度は、雰囲気酸素濃度により変化するため、あらかじめ、酸素濃度のわかっている各種雰囲気中にこの装置を置いて、薄膜12の電気伝導度を測定しておけば、酸素濃度と電気伝導度との対応関係がわかる。試料雰囲気中の酸素濃度を求めるには、その雰囲気における薄膜12の電気伝導度を測定し、この測定値より先の対応関係に基づいて求めることができる。

【0021】この装置を用いて、空気比1.1で燃焼させたエンジンの排気ガスに相当する酸素濃度の雰囲気における電気伝導度を測定すると、薄膜12の電気伝導度は、700～1000 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $50 \pm 10 \text{ S} \cdot \text{cm}$ の範囲にあった。なお、電気伝導度は、電気炉の中で\*

\*昇温しながら測定した。次に、空気比0.9で燃焼させたエンジンの排気ガスに相当する酸素濃度の雰囲気における電気伝導度を測定すると、700～1000 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $5 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以下であった。これらのことより、十分な酸素センサ機能を有することがわかった。また、例えば、電気伝導度を $5 \sim 40 \text{ S} \cdot \text{cm}$ の範囲に設定して制御すれば、エンジンの空気比を0.9～1.1の範囲内に制御することができる。

【0022】また、この装置の1000 $^{\circ}\text{C}$ における前記両雰囲気間の90%応答性（雰囲気を変化させたときに電気伝導度が90%変化するまでの時間）は1分以下であり、優れた応答性を示した。

【0023】以上の実施例においては、薄膜12の電気伝導度を直流四端子法により測定したが、本発明はこれに限定されず、例えば直流二端子法（図示しない）により測定してもよい。

【0024】なお、本発明の酸素センサをエンジンの空気比制御システムに組み込む場合には、酸素濃度検知部のみを排気ガスラインに取付け、少し離れたところにある制御ユニット（図示しない）でこの酸素濃度検知部の電気伝導度を検出するようにしてもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明の酸素センサは、構造が簡単で、対温度特性や応答性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

10 基板

12 酸素濃度検知部（ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 薄膜）

14 端子

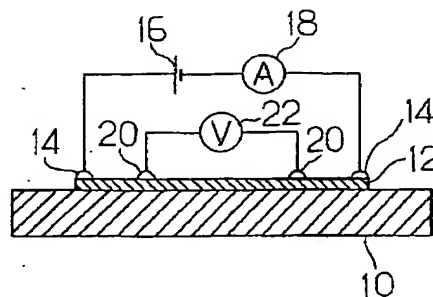
16 電源

18 電流計

20 端子

22 電圧計

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 稔  
大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(72)発明者 曾木 忠幸  
大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内  
(72)発明者 梶村 敦子  
滋賀県草津市草津2丁目5-12-904